

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2000年11月30日 (30.11.2000)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 00/71780 A1

(51) 国際特許分類: C23C 16/26, C08J 7/06, B65D 1/00

特願平 11/299806

1999年10月21日 (21.10.1999) JP

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/02648

特願2000/48386 2000年2月24日 (24.02.2000) JP

(22) 国際出願日: 2000年4月21日 (21.04.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

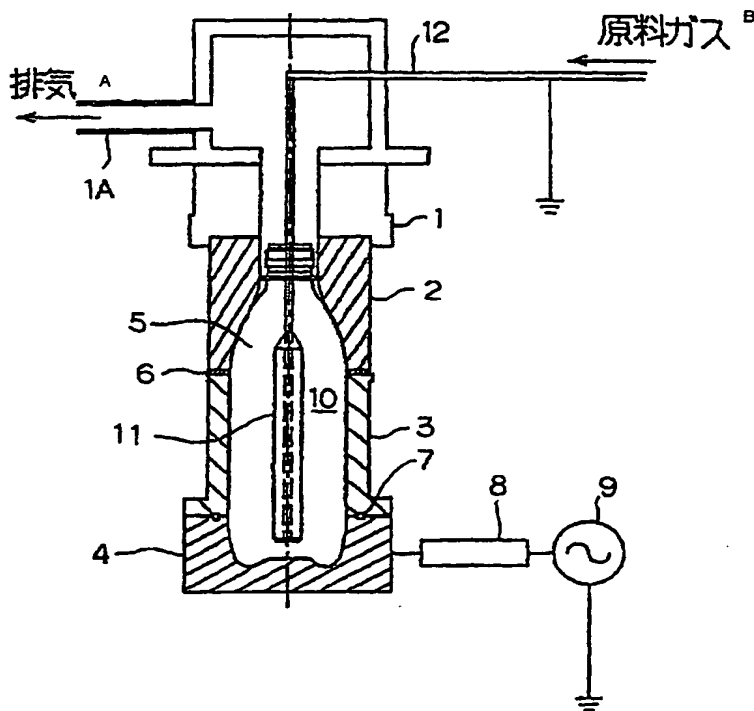
(30) 優先権データ:
特願平11/139211 1999年5月19日 (19.05.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱商事プラスチック株式会社 (MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田1丁目27番2号 五反田富士ビル内 Tokyo (JP). 北海製罐株式会社 (HOKKAI CAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸ノ内2丁目2番2号 Tokyo (JP). 麒麟麦酒株式会社 (KIRIN BREWERY COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒104-8288 東京都中央区新川2丁目10番1号 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: DLC FILM, DLC-COATED PLASTIC CONTAINER, AND METHOD AND APPARATUS FOR MANUFACTURING DLC-COATED PLASTIC CONTAINER

(54) 発明の名称: DLC膜、DLC膜コーティングプラスチック容器、その製造装置、及びその製造方法



A...EXHAUST

B...SOURCE GAS

(57) Abstract: A plastic container is coated with DLC film as a desirable oxygen barrier so that it is suitable for containing oxygen-sensitive or carbonated beverage. A coating device comprises an outer electrode arranged outside a plastic container (5), an inner electrode (11) arranged inside the plastic container (5), a pipe (12) through which carbon source gas is supplied to the plastic container (5) pumped to a low pressure, and a high-frequency oscillator (9) for applying voltage between the outer electrode and the inner electrode (11) after supplying the source gas to generate a plasma for depositing DLC film on the inner wall of the plastic container (5). The outer electrode includes a bottom electrode (4) arranged along the bottom of the plastic container (5) and a wall electrode (3) arranged along the inner wall of the plastic container. The bottom electrode (4) is located below half the complete height of the plastic container (5).

[続葉有]

WO 00/71780 A1



(71) 出願人 および

(72) 発明者: 山下裕二 (YAMASHITA, Yuuji) [JP/JP]; 〒339-0073 埼玉県岩槻市上野4-5-15 北海製罐株式会社 技術本部内 Saitama (JP). 鹿毛 剛 (KAGE, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒141-8535 東京都品川区西五反田一丁目27番2号 五反田富士ビル 三菱商事プラスチック株式会社内 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森 茂樹 (MORI, Shigeki) [JP/JP]; 〒339-0073 埼玉県岩槻市上野4-5-15 北海製罐株式会社 技術本部内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 鴫田 将, 外(TOKITA, Susumu et al.) ; 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目11番2号 坂栄琴平町ビル4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ,

EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

プラスチック容器(5)の外側に配置された外電極と、プラスチック容器(5)の内側に配置された内電極(11)と、減圧されたプラスチック容器(5)の内側に炭素源の原料ガスを供給する管路(12)と、原料ガスの供給後、外電極及び内電極(11)の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器(5)の内壁面に DLC 膜を形成する高周波発振器(9)と、を備え、外電極は、プラスチック容器(5)の底部に沿って配置される底部電極(4)と、プラスチック容器の胴部に沿って配置される胴部電極(3)と、を備えるとともに、底部電極(4)の上端はプラスチック容器(5)の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられる。この構成により、酸素バリア性に優れた DLC 膜、酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する DLC 膜コーティングプラスチック容器、その製造装置、及び製造方法を提供することができる。

明 細 書

DLC 膜、DLC 膜コーティングプラスチック容器、その製造装置、及びその製造方法

技術分野

- 5 本発明は、酸素に鋭敏なビール、発泡酒、ワイン、高果汁飲料等の容器として使用可能な DLC 膜コーティングプラスチック容器に関する。

背景技術

- 10 一般に、プラスチック製の容器は、成形が容易である点、軽量である点及び低コストである点等から、食品や医薬品等の様々な分野において、充填容器として広く使用されている。

- 15 しかし、プラスチックは、よく知られているように、酸素や二酸化炭素等の低分子ガスを透過させる性質や低分子有機化合物を収着する性質を有している。このため、プラスチック容器はガラス製の容器等に比べて、その使用対象や使用形態について様々な制約を受ける。

- 20 例えば、プラスチック容器をビール等の炭酸飲料やワイン等の充填容器として使用すると、酸素がプラスチックを透過して飲料を経時的に酸化させる。また、炭酸飲料中の炭酸ガスがプラスチックを透過して容器の外部に放出されるために炭酸飲料の気が抜ける。したがって、プラスチック容器は酸化を嫌う飲料や炭酸飲料の充填容器としては適していない。

- 25 また、プラスチック容器をオレンジジュース等の香気成分を有する飲料の充填容器として使用すると、飲料に含まれる低分子有機化合物である香気成分(例えばオレンジジュースのリモネン等)がプラスチックに収着される。このため飲料の香気成分の組成のバランスが崩れて、その飲料の品質が劣化する。したがって、プラスチック容器は香気成分を有する飲料の充填容器としては適していない。

一方、近年になって特に資源のリサイクル化が叫ばれるようにな

り、使用済み容器の回収が問題になっている。プラスチック容器をリターナブル容器として使用し、その回収の際に放置すると、カビ臭など種々の低分子有機化合物がプラスチックに収着される。このため、従来、プラスチック容器をリターナブル容器として使用する例は限られていた。このことは、ガラス容器と異なる点である。

しかし、上記のように、プラスチック容器は、成形の容易性、軽量性及び低コスト性等の特性を有している。プラスチック容器を炭酸飲料や香気成分を有する飲料等の充填容器として、また純度が要求される物質の充填容器として、さらにはリターナブル容器として使用できれば、非常に便利である。

このような要求に応えるために下記の技術が開示されている。特開平 8-53116 号公報には、プラスチック容器の内壁面に DLC(Diamond Like Carbon)膜を形成した容器が開示されている。また、特開平 8-53117 号公報には、このような容器の製造装置及び製造方法が開示されている。また、特開平 10-258825 号公報には、DLC 膜コーティングプラスチック容器の量産用製造装置及びその製造方法が開示されている。さらに、特開平 10-226884 号公報には、外面から外方に突出する突出物を有する容器に、まだらなく DLC 膜をコーティングすることができる製造装置及びその製造方法が開示されている。

この DLC 膜とは、i カーボン膜又は水素化アモルファスカーボン膜(a-C:H)と呼ばれる膜のことであり、硬質炭素膜も含まれる。また DLC 膜は、アモルファス状の炭素膜であり、SP³結合も有する。

このような DLC 膜をプラスチック容器の内壁面に形成することにより、リターナブル容器として使用可能な容器を得ることができる。

発明の開示

本発明は、酸素ガスバリア性に優れた DLC 膜、酸素に鋭敏な飲料や発泡飲料の容器として適する DLC 膜コーティングプラスチック容

器、特に容器内面に均一な膜厚の DLC 膜を形成させた DLC 膜コーティングプラスチック容器、さらには該 DLC 膜コーティングプラスチック容器を製造する製造装置、及びその製造方法を提供することを目的とする。

- 5 本発明の目的は、プラスチック容器(5)の外側に配置された外電極と、プラスチック容器(5)の内側に配置された内電極(11)と、プラスチック容器(5)内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック容器(5)の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段(12 等)と、ガス供給下で、外電極及び内電極(11)
- 10 の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器(5)の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置(8, 9)と、を備え、外電極は、プラスチック容器(5)の底部に沿って配置される第 1 の外電極(4)と、プラスチック容器の胴部に沿って配置される第 2 の外電極(3)と、を備えるとともに、第 1 の外電極(4)の上端はプラスチック容器(5)の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置
- 15 (以下「外電極 2 分割製造装置」という)を提供することによって達成される。この発明では、外電極を第 1 の外電極(4)と、第 2 の外電極(3)と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。本発明の外電極 2 分割製造装置では、好ましくは、該製造装置の電源装置(8, 9)が、第 1 の外電極(4)に第 2 の外電極(3)よりも高い電力を印加する。第 1 の外電極(4)に第 2 の外電極(3)よりも高い電力を印加するので、容器(5)の全体にわたり適切な厚みの DLC 膜を形成できる。
- 20

- 25 ここで、プラスチック容器の「底部」とは、容器の「底面」のみならず、「胴部の下部」を含む。ここで、「胴部の下部」とは、特に、底部と胴部を結ぶ湾曲部を指す。また、プラスチック容器の「胴部」とは、上記「胴部の下部」を除いた胴部を指す。

外電極 2 分割製造装置は、さらに好ましくは、該製造装置の外電

極が、プラスチック容器(5)の肩部に沿って配置される第3の外電極(2)を備えることを特徴とする該外電極2分割製造装置を包含する(以下「第3の外電極を備えた外電極2分割製造装置」という)。

本発明の目的は、さらに、プラスチック容器(5)の外側に配置された外電極と、プラスチック容器(5)の内側に配置された内電極(11)と、プラスチック容器(5)内を減圧する真空手段と、真空手段によって減圧されたプラスチック容器(5)の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段(12等)と、ガス供給下で、外電極及び内電極(11)の間に電圧を印加してプラズマを発生させることによりプラスチック容器(5)の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置(8,9)と、を備え、外電極は、プラスチック容器(5)の底部に沿って配置される第1の外電極(4)と、プラスチック容器(5)の胴部に沿って配置される第2の外電極(3)と、プラスチック容器(5)の肩部に沿って配置される第3の外電極(2)と、を備えることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置(以下「外電極3分割製造装置」という)を提供することでも達成される。この発明では、外電極を第1の外電極(4)と、第2の外電極(3)と、第3の外電極(2)と、に分割したので、各部位に適した電力を供給することができる。本発明の外電極3分割製造装置では、好ましくは、該製造装置の電源装置(8,9)が、第1の外電極(4)に第2の外電極(3)よりも高い電力を印加する。第1の外電極(4)に第2の外電極(3)よりも高い電力を印加するので、容器(5)の全体にわたり適切な厚みの DLC 膜を形成できる。

本発明の目的は、プラスチック容器(5)の外側に配置された外電極と、プラスチック容器(5)の内側に配置された内電極(11)と、プラスチック容器(5)内を減圧する真空手段と、該真空手段によって減圧されたプラスチック容器(5)の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段(12等)と、ガス供給下で、該外電極及び内電極(11)との間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより該プ

ラスチック容器(5)の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置(8, 9)と、
を備え、該外電極は、該プラスチック容器(5)の底部に沿って配置
される第 1 の外電極と、該第 1 の外電極の上部に該プラスチック容
器(5)の外側に沿って配置される第 2 の外電極と、該第 2 の外電極
5 の上部に該プラスチック容器(5)の外側に沿って配置される 2 以上
の外電極からなる該外電極と、を備えることを特徴とする DLC 膜コー
ーティングプラスチック容器(5)の製造装置(以下「外電極多分割
製造装置」という)を提供することでも達成される。本発明の外電
極多分割製造装置では、好ましくは、該製造装置の電源装置(8, 9)
10 は、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加する。

本発明の DLC 膜コーティングプラスチック容器は、該プラスチック
容器(5)の底部に沿って該プラスチック容器(5)の上下端の中央位
置よりも下方に第 1 の外電極の上端が位置するように該第 1 の外電
極をプラスチック容器(5)の外側に配置し、該プラスチック容器(5)
15 の胴部に沿って第 2 の外電極を該プラスチック容器(5)の外側に配
置し、該プラスチック容器(5)の内側に内電極(11)を配置し、該プ
ラスチック容器(5)内を排気した後、該プラスチック容器(5)の内側
に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極と該第 2 の外電極、
及び該内電極(11)との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該
20 プラスチック容器(5)の内壁面に DLC 膜を形成させて製造する。該
製造方法では、好ましくは、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第
1 の外電極に印加する。

本発明の DLC 膜コーティングプラスチック容器は、該プラスチック
容器(5)の底部に沿って第 1 の外電極をプラスチック容器(5)の外
25 側に配置し、該プラスチック容器(5)の胴部に沿って第 2 の外電極
を該プラスチック容器(5)の外側に配置し、該プラスチック容器(5)
の肩部に沿って第 3 の外電極を該プラスチック容器(5)の外側に配
置し、該プラスチック容器(5)の内側に内電極(11)を配置し、該プ
ラスチック容器(5)内を排気した後、該プラスチック容器(5)の内側

に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 3 の外電極、及び該内電極 (11) との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器 (5) の内壁面に DLC 膜を形成させて製造する。該製造方法は、好ましくは、該第 2 の外電極よりも
5 高い電力を該第 1 の外電極に印加する。

本発明の DLC 膜コーティングプラスチック容器は、該プラスチック容器 (5) の底部に沿って第 1 の外電極をプラスチック容器 (5) の外側に配置し、該第 1 の外電極の上部に第 2 の外電極を該プラスチック容器 (5) の外側に沿って配置し、該プラスチック容器 (5) の外側
10 に沿って該第 2 の外電極の上部に 2 以上の外電極を配置し、該プラスチック容器 (5) の内側に内電極 (11) を配置し、該プラスチック容器 (5) 内を排気した後、該プラスチック容器 (5) の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 2 の外電極の上部に配置した該 2 以上の外電極、及び該内電極 (11) との間に電
15 圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器 (5) の内壁面に DLC 膜を形成させて製造する。該製造方法は、好ましくは、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加する。

本発明の目的は、プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、膜厚が 50~400 Åであることを特徴とする DLC 膜を提供
20 することによって達成される。この発明では、DLC 膜の膜厚が 50~400 Åであるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC 膜の着色に起因するプラスチック成形体の透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する DLC 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できる。さらに DLC 膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。膜厚が 50~400
25 Åである該 DLC 膜は、好ましくは、水素含量が 16~52 水素原子%である該 DLC 膜を包含する。

本発明の目的は、プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、該 DLC 膜の水素含量は、16~52 水素原子%であること

を特徴とする DLC 膜を提供することによっても達成される。

膜厚、水素含有量、あるいは膜厚かつ水素含有量によって限定された上記 DLC 膜においては、より好ましくは、該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ である。

- 5 本発明の目的は、内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、該 DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であることを特徴とする該 DLC 膜コーティングプラスチック容器を提供することによって達成される。この発明では、該 DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC 膜の着色に起因する容器
- 10 の透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する DLC 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC 膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。該 DLC 膜コーティングプラスチック容器では、好ましくは、該 DLC 膜の水素含量が $16 \sim 52$ 水素原子%である。

- 15 本発明の目的は、内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、該 DLC 膜の水素含量が $16 \sim 52$ 水素原子%であることを特徴とする該 DLC 膜コーティングプラスチック容器を提供することによっても達成される。

- 20 膜厚、水素含有量、あるいは膜厚かつ水素含有量によって限定された該 DLC 膜を内面に形成させた該 DLC 膜コーティングプラスチック容器においては、より好ましくは、該容器の内壁面に形成された該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ である。

- 25 なお、本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を括弧書きにて付記するが、それにより本発明が図示の形態に限定されるものではない。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明による製造装置の一実施形態を示す図である。

図 2 は、PET ボトルの形状を示す図であり、(a) は正面図、(b) は (a) における B - B 線方向から見た底面図である。

実施の形態

以下、図 1、2 及び表 1～7 を参照して、本発明による DLC 膜及び DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置の実施形態について説明する。

- 5 図 1 は、本装置の電極構成等を示す図である。図 1 に示すように、本装置は基台 1 と、基台 1 に取り付けられた肩部電極 2 及び胴部電極 3 と、胴部電極 3 に対して着脱可能とされた底部電極 4 とを備える。図 1 に示すように、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 は、それぞれプラスチック容器 5 の外形に即した形状の内壁面を有する。
- 10 そして肩部電極 2 はプラスチック容器 5 の肩部に、胴部電極 3 はプラスチック容器 5 の胴部に、底部電極 4 はプラスチック容器 5 の底部に沿って、それぞれ配置される。肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 は、本装置の外電極を構成する。

- 15 底部電極 4 を胴部電極 3 に対して取りつけたとき、基台 1、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 は、互いに気密的に取り付けられた状態となる。そして、これらはプラスチック容器 5 を収納する収納部 10 を備える真空チャンバとして機能する。

- 20 図 1 に示すように、肩部電極 2 及び胴部電極 3 の間には絶縁体 6 が介装さる。これにより肩部電極 2 と胴部電極 3 とが互いに電氣的に絶縁されている。また、胴部電極 3 と底部電極 4 との間には O リング 7 が介装される。O リングにより底部電極 4 が取り付けられた場合に底部電極 4 と胴部電極 3 との間にわずかな間隙が形成される。

これにより底部電極 4 と胴部電極 3 との間の気密性を確保し、かつ、両電極間を電氣的に絶縁するようにしている。

- 25 収納部 10 には内電極 11 が設けられている。内電極 11 は、収納部 10 に収容されたプラスチック容器 5 の内部に挿入される。内電極 11 は電氣的にグランド電位に接続されている。

内電極 11 は、中空形状(筒状)に形成されている。また、内電極 11 の下端には、内電極 11 の内外を連通させる 1 つの吹き出し孔(不

図示)が形成されている。なお、吹き出し孔を下端に設ける代わりに、内電極 11 の内外を放射方向に貫通する複数の吹き出し孔(不図示)を形成してもよい。内電極 11 には内電極 11 の内部と連通される管路 12 が接続されている。そして管路 12 を介して内電極 11 内に送り込まれた原料ガスが、この吹き出し孔を介してプラスチック容器 5 内に放出できるよう構成されている。なお、管路 12 は金属製であり導電性を有する。そして図 1 に示すように、管路 12 を利用して内電極 11 がグランド電位に接続されている。また、内電極 11 は管路 12 により支持されている。

図 1 に示すように、底部電極 4 には整合器 8 を介して高周波発振器 9 の出力端が接続されている。高周波発振器 9 は、グランド電位との間に高周波電圧を発生させ、これにより内電極 11 と底部電極 4 との間に高周波電圧が印加される。高周波電源として、13.56MHz の周波数のものを使用する。以下皆な同じである。

次に、本装置を用いてプラスチック容器 5 の内壁面に DLC 膜を形成する場合の手順について説明する。

プラスチック容器 5 はその底部が底部電極 4 の内面に接触するようにセットされる。そして底部電極 4 が上昇することにより、プラスチック容器 5 は収納部 10 に収納される。このとき収納部 10 に設けられた内電極 11 が、プラスチック容器 5 の口(上端の開口)を介してプラスチック容器 5 の内部に挿入される。

底部電極 4 が所定の位置まで上昇して収納部 10 が密閉されたとき、プラスチック容器 5 の外周は肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 の内面に接触した状態となる。次いで、不図示の真空装置により、収納部 10 内の空気が基台 1 の排気口 1A を介して排気される。収納部 10 内が必要な真空度に到達するまで減圧される。その後、管路 12 を介して送られた原料ガス(例えば、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類等の炭素源ガス)が、内電極 11 の吹き出し孔からプラスチック容器 5 の内部に導入される。

原料ガスの濃度が所定値になった後、高周波発振器 9 を動作させることにより内電極 11 と外電極との間に高周波電圧が印加され、プラスチック容器 5 内にプラズマが発生する。これによって、プラスチック容器 5 の内壁面に DLC 膜が形成される。

- 5 すなわち、このプラスチック容器 5 の内壁面における DLC 膜の形成は、プラズマ CVD 法によって行われる。

- 外電極と内電極 11 との間に発生したプラズマによって絶縁されている外電極の内壁面に電子が蓄積して、所定の電位降下が生じる。これによって、プラズマ中に存在する原料ガスである炭化水素の炭素及び水素がそれぞれプラスにイオン化される。そして、外電極の
10 内壁面に沿って延びるプラスチック容器 5 の内壁面にそのイオンがランダムに衝突する。そのとき、近接する炭素原子同士や炭素原子と水素原子との結合、さらに一旦は結合していた水素原子の離脱（スパッタリング効果）がおこる。以上の過程を経てプラスチック容器
15 5 の内壁面に極めて緻密な DLC からなる DLC 膜が形成される。

- 上記のように、高周波発振器 9 の出力端は整合器 8 を介して底部電極 4 のみに接続されている。また、底部電極 4 と胴部電極 3 との間には間隙が形成され、底部電極 4 と胴部電極 3 とは互いに電氣的に絶縁されている。さらに、胴部電極 3 と肩部電極 2 との間には絶縁体 6 が介装されており、胴部電極 3 と肩部電極 2 とは互いに電氣的に絶縁されている。したがって、胴部電極 3 及び肩部電極 2 に印加される高周波電力は底部電極 4 に印加される高周波電力よりも小さなものとなる。ただし、底部電極 4 と胴部電極 3 との間、及び胴部電極 3 と肩部電極 2 との間は、それぞれの間隙を介して容量結合
20 しているため、胴部電極 3 及び肩部電極 2 に対してもある程度の高周波電力が印加される。
25

一般に、ボトル等のプラスチック容器の底部はその形状が複雑である。したがって DLC 膜が十分な厚みに形成されにくい。また、製造上、底部はプラスチックの延伸が不十分となるため、プラスチッ

ク自体のガスバリア性が底部において低くなる。このため、DLC 膜を形成した後においても、容器の底部のガスバリア性が低くなりがちである。

本発明の発明者による実験によれば、プラスチック容器としてプラスチックボトルを用い、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 に相当する外電極の全体に同一の高周波電力を印加した場合には、プラスチックボトルの口の部分から肩部にかけて DLC 膜が厚くコーティングされ、胴部はこれよりも薄く、さらに底部の厚みは極端に薄かった。この場合、上記のように、底部ではプラスチック自体のガスバリア性が低いため、ボトル全体としてのガスバリア性が大きく低下してしまう。十分な厚みを得ようとする、コーティングに必要な時間として 20～30 秒間必要となり、製造コストが上昇してしまう。また、DLC 膜が厚く形成された部分では DLC 膜の剥離が生じやすい。またコーティング時間が長くなったり高周波電力を上昇させると、ボトルの変形が多く実用上問題であった。印加する高周波電力としては、400～500W 程度が適正な電力であった。

また、容器内壁面に対する DLC 膜の密着性が不十分であり、しかも DLC 膜の緻密さも充分でなかった。

したがって、外電極全体に均一の高周波電力を印加した場合には、元のプラスチックボトルに対して、ガスバリア性を約 2～6 倍程度しか向上させることができなかった。

これに対して、上記実施形態の製造装置によれば、プラスチック容器の底部に対し胴部や肩部よりも大きな高周波電力を印加することができるので、ボトル全体に均一な厚みの DLC 膜を形成することが可能である。さらにプラスチック自体のガスバリア性が低い底部ではより厚く DLC 膜を形成することも可能である。したがって、容器全体としてのガスバリア性を効果的に向上させることができる。上記実施形態では、印加電力を 1200～1400W に上昇させることができる。したがってコーティング時間の短縮による製造コストの低

減が図られる。

また、上記実施形態では、容器の口の部分や肩部の高周波電力を抑制し、かつ底部に対しては十分な高周波電力を印加できるため、プラスチック容器の変形を抑止できる。さらに緻密でかつプラスチック容器の内壁面に対する密着性の良好な DLC 膜を得ることができる。

上記実施形態では、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を直流的には完全に絶縁するように構成しているが、各電極を抵抗性、あるいは容量性の素子等により互いに接続するようにしてもよい。

要は、容器の各部分に応じて必要な大きさの高周波電力を印加できるようにすれば良い。例えば、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 の各電極に対して、それぞれ別個に高周波電力を印加するように複数の高周波発振器を用意してもよい。あるいは単一の高周波発振器の出力を複数の整合器を介してそれぞれの電極に接続するようにしてもよい。

上記実施形態では、外電極を 3 つの部分に分割する場合を例示しているが、外電極を 2 つに分割してもよいし、4 つ以上の部分に分割してもよい。

また、上記実施形態では、底部に DLC 膜が形成されにくいような形状の容器について説明したが、容器の形状に応じて、印加する高周波電力の分布を調整することにより、容器全体にわたり良好な DLC 膜を形成することが可能となる。

本発明による製造装置によれば、リターナブル容器として適したプラスチック容器を製造することができるが、本装置により製造されたプラスチック容器をワンウェイ用途(回収せず内容物を 1 回充填するだけで使い捨てする用途)に用いることもできる。

実施例 1

次に、上記装置を用いて、500ml の PET (ポリエチレンテレフタレート) ボトルの内壁面に DLC 膜を形成したときの条件及び評価

結果について説明する。

表 1 にプラズマ CVD の条件及び P E T ボトル等の寸法形状を示す。表 2 に DLC 膜を内壁面に形成したボトルの評価方法を示す。表 3 には原料ガスとしてトルエンを用いた場合の成膜条件及び評価結果を示す。表 4 には原料ガスとしてアセチレンを用いた場合の成膜条件及び評価結果を示す。

【表 1】

(a) プラズマ CVD 条件他

- (1) 高周波電力：500～1500 W
 (2) 真空度：0.01～0.07 Torr
 (3) ガス流量：1.7～31 cc/min
 (4) 原料ガス：トルエン、アセチレン
 (5) プラズマ安定性：3段階に評価した
 ○：プラズマが安定して持続する。
 △：プラズマは不安定であるが、試料を作成することができる。
 ×：プラズマ発生なし。
 (6) 製膜時間：6～40 秒
 (7) 外部電極の放電方法
 ①全体
 ②胴・底
 ③底

(b) プラスチックボトルの寸法

高さ 容器	500 ml PETボトル	700 ml PETボトル	500 ml PPボトル
	32 g 肉厚0.4 mm	62 g 肉厚0.6 mm	36 g 肉厚0.8 mm
口部 mm	22.4	24.5	29.0
肩部 mm	62.1		
胴部 mm	92.0	175.0	104.5
底部 mm	30.5	30.5	30.5
合計：ボトル全高 mm	207.0	230.0	164.0
底部/(肩+胴+底) %	16.5	14.8	22.6

【表 2】

評価方法

- (1) 外観による評価
 DLCを製膜すると透明褐色の膜が得られる。膜の濃さとボトル全体の濃さの均一性を外観的に判断し、○、△、×と3段階に評価した。
- (2) 容器の変形
 高周波電力が高く、プラズマ時間が長いと、プラズマの熱で容器が変形する。変形の程度を○、△、×と3段階に評価した。
- (3) 酸素透過度
 Modern Contorol社製 Oxtranにて22℃×60%RHの条件にて測定した。

【表 3】

原料ガス：トルエン

条 件						評 価 結 果		
放電 方法	高周波 電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス 流量 cc/min	プラズマ 安定性	プラズマ 時間 (秒)	外観	容器の 変形	酸素 透過度 ml/日/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	400	0.03	6.3	×	10	×	○	0.029
"	500	0.02	3.7	×～△	10	×	○	0.022
"	500	0.03	3.8	×～△	10	×	○	0.022
"	800	0.03	3.8	△～○	10	×	△	0.020
"	1000	—	—	×	—	—	—	—
底、胴	300	0.03	6.3	×	40	×	△	0.031
"	700	0.03	6.3	×～△	10	×	○	0.026
"	1000	0.03	6.3	△～○	10	△	△	0.006
"	1300	—	—	×	—	—	—	—
底	500	0.02	2.7	×～△	30	×	○	0.022
"	800	0.03	5.6	×～△	15	△	○	0.023
"	1000	0.03	6.4	△～○	10	△	○	0.018
"	1000	0.02	4.6	△～○	12	△	○	0.010
"	1200	0.02	2.7	○	10	○	○	0.004
"	1200	0.02	4.6	○	10	○	○	0.004
"	1300	0.02	2.7	○	8	○	○	0.004
"	1400	0.01	1.7	△～○	6	○	○	0.007
"	1500	0.03	6.4	×～△	7	△	△	0.006

【表 4】

原料ガス：アセチレン

条 件						評 価 結 果		
放電 方法	高周波 電力 (W)	真空度 (Torr)	ガス 流量 cc/min	プラズマ 安定性	プラズマ 時間 (秒)	外観	容器の 変形	酸素 透過度 ml/日/容器
対照	—	—	—	—	—	—	○	0.033
全体	500	0.05	31	△～○	15	×	○	0.021
"	800	0.05	31	×～△	8	×	○	0.016
"	1000	—	—	×	—	—	○	—
底、胴	500	0.05	31	△～○	15	×	○	0.018
"	800	0.05	31	○	10	△	△	0.009
"	1000	0.05	31	△～○	7	△	○	0.005
"	1500	—	—	×	—	—	○	—
底	500	0.07	31	×～△	20	×	○	0.017
"	800	0.06	31	×～△	15	△	○	0.012
"	1000	0.05	31	○	10	○	○	0.002
"	1500	0.05	31	○	8	○	△	0.005
"	2000	0.05	31	△～○	6	○	△	0.006

表 1(b)における「プラスチックボトルの寸法」の表中、「底部/

肩+胴+底」とあるのは、底部電極 4 が対向する部分のボトル全体の高さに占める割合、すなわち、「ボトルの底から底部電極 4 の上端までの長さ」を「ボトルの高さ(ボトルの底から上端までの長さ)」で除した値をパーセントで示している。

- 5 「プラスチックボトルの寸法」の表中、「700ml P E T ボトル」及び「500ml P P (ポリプロピレン) ボトル」の欄は、実験対象として用意されているそれぞれの種類のボトルについて、500ml の P E T ボトルと同様の寸法及び底部電極の部位を示している。なお、表 3 及び表 4 は 500ml P E T ボトルにおける成膜条件及び評価結果のみ
- 10 を示している。

- 表 1(a)における「(7)外部電極の放電方法」中、「①全体」は、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に短絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「②胴・底」は、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に短絡するとともに、
- 15 肩部電極 2 は胴部電極 3 から絶縁した状態において、胴部電極 3 及び底部電極 4 に対して同時に同一の高周波電力を印加した場合を示す。「③底」は、本願発明に相当する方法であり、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した場合を示す。これらの放電方法
- 20 は表 3 及び表 4 に示す「放電方法」の欄に記載されている。

- 表 2 の「(1)外観による評価」及び「(2)容器の変形」における評価は、「○」が一番良好な状態を、「×」が一番悪い状態を、それぞれ表す。これらの評価結果は、表 3 及び表 4 に示す表の所定欄にそれぞれ記載されている。表 3 及び表 4 の結果から、「底」放電方法
- 25 が他の放電方法よりも優れていることが明らかとなった。

実施例 2

次に、表 5 を参照して、上記装置により 500ml の P E T ボトルの内壁面に実施例 1 よりも薄い DLC 膜を形成したときの条件及び評価結果について説明する。実施例 2 では、プラズマ時間を比較的短い

時間に設定することにより、形成される DLC 膜の膜厚を小さくしている。

【表 5】

実験番号	プラズマ時間 秒	膜厚 Å	酸素透過度 ml/日/容器
1	0	0	0.033
2	2	50～75	0.008
3	4	90～160	0.007
4	6	150～230	0.004～0.006
5	8	200～300	0.004
6	10	250～380	0.003～0.004

実験番号 1～6 のプラズマ条件について、以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法としては底部電極 4 に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した。高周波電力は 1300W、真空度は 0.05torr (6.66Pa)、ガス流量は 31ml/min である。なお、実験番号 1 は DLC 膜の形成されていない PET ボトルである。

表 5 は実験番号 1～6 のプラズマ時間、DLC 膜の膜厚、及び酸素透過度を示している。図 2(a) 及び図 2(b) は、PET ボトルの形状を示している。

図 2 に示す PET ボトル 100 の高さ、すなわち PET ボトル 100 の底から、上端までの長さ A は、207mm である。図 2 に示す他の各部の寸法は、B = 68.5mm、C = 35.4mm、D = 88mm、E = 2mm、F = 22.43mm、G = 24.94mm、H = 33mm、J = 67.7mm、K = 26.16mm、L = 66.5mm、M = 21.4mm、N = 46mm である。PET ボトル 100 の壁面の厚みは 0.4mm である。

表 5 において膜厚の欄の数値には、PET ボトル 100 の肩部、胴部、及び底部における DLC 膜の膜厚を測定し、その中での最低値及び最高値の間を DLC 膜の膜厚の範囲を示している。

表 5 に示すように、DLC 膜が形成されていない実験番号 1 の PET

T ボトルでは、容器 (P E T ボトル) 当りの酸素透過度が 0.033ml/日/容器であるのに対して、膜厚 50~75Å の DLC 膜が形成された実験番号 2 の P E T ボトルでは、容器 (P E T ボトル) 当りの酸素透過度が 0.008ml/日/容器である。このように、50~75Å 程度の薄い DLC 膜を形成することにより、酸素透過度を 1/4 程度に減少させることができる。また、表 5 に示すように、DLC 膜の膜厚のより厚い場合、すなわち実験番号 3~6 の P E T ボトルではさらに酸素透過度が低下している。このように、50~400Å 程度の比較的膜厚の小さな DLC 膜を形成することによって、酸素透過度を効果的に低下させることができる。

実験番号 2~6 のように、薄い DLC 膜を P E T ボトルの内壁面に形成した場合には、以下のような利点がある。まず第 1 に、DLC 膜は僅かに黄色に着色しており、膜厚が大きくなると黒色に見えるため、容器の透明性が落ちる。しかし、DLC 膜を薄く形成させることにより、容器の透明性を維持できる。第 2 に、DLC 膜の膜厚が大きくなると DLC 膜に大きな圧縮応力が働き、DLC 膜にクラックが生じる。この結果、酸素バリア性が低下するという問題がある。しかし、DLC 膜を上記のように薄く形成することでこのような問題を回避できる。さらに、膜厚を薄く形成させると、膜厚の形成に必要な蒸着時間が短時間でよいため、生産性が向上する。

なお、表 5 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用いて、22℃、60% R H の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tenchol 社 alpha-step500 の触針式段差計を用いて測定した。

実施例 3

以下、表 6 を参照して、500ml の P E T ボトルの内壁面に上記製造装置を用いて形成された DLC 膜の密度について説明する。

【表 6】

以下余白

実験 番号	放電 方法	高周波 印加電力	容器の 部位	厚み Å	体積 10^{-3}cm^3	重量 mg	密度 g/cm^3	酸素透過度 ml/日/容器
7	全体	800W	肩部	318	0.387	0.727	1.88	—
			胴部	213	0.393	0.578	1.47	
			底部	257	0.249	0.336	1.35	
8	全体	1200W	肩部	432	0.526	0.737	1.40	—
			胴部	232	0.429	0.627	1.46	
			底部	292	0.283	0.393	1.39	
9	底部	800W	肩部	277	0.377	0.788	2.09	0.003
			胴部	219	0.405	0.493	1.22	
			底部	215	0.209	0.334	1.59	
10	底部	1200W	肩部	301	0.367	0.847	2.30	0.003
			胴部	197	0.364	0.730	2.01	
			底部	304	0.295	0.437	1.48	

実験番号 7～10 の P E T ボトルにおけるプラズマ条件について、
以下に述べる。原料ガスとしてアセチレンを用い、放電方法として
は底部電極 4 に高周波電力を印加する方法を用いた。すなわち、肩
部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状
態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加した。真空度は
0.05torr(6.66Pa)、ガス流量は 31ml/min、プラズマ時間は 8 秒
である。

表 6 に密度の測定結果を示す。表 6 における「放電方法」の欄中、
「全体」は、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に短
絡し、これらの電極に同時に同一の高周波電力を印加したことを示
す(実験番号 7 及び 8)。「底部」は、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底
部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに
高周波電力を印加したことを示す(実験番号 9 及び 10)。

また、「高周波印加電圧」の欄は、各実験番号において印加した
高周波電力を示す。表 6 では、各実験番号の P E T ボトルの肩部、
胴部及び底部について、それぞれ DLC 膜の厚み、DLC 膜の体積、DLC
膜の重量及び DLC 膜の密度を示しており、P E T ボトルの部位は、
「容器の部位」の欄の「肩部」、「胴部」、及び「底部」の表示に対
応している。

なお、表 6 に示す酸素透過度は Modern Control 社製 Oxtran を用

いて、22℃、60% R H の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tenchol 社 alpha-step500 の触針式段差計で測定した。また、P E T ボトルの表面積は、P E T ボトルの図面から C A D により計算した。

DLC 膜の重量の測定においては、P E T ボトル 100 を肩部、胴部
5 及び底部に 3 分割した。次に、これらの各部位をビーカーに入れた 4% N a O H 水溶液に浸けて常温で 10-12 時間程度反応させ、DLC 膜を剥離させた。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のミリポアフィルター(孔径 $0.5 \mu\text{m}$)で濾過した後、105℃で乾燥させ、ミリポアフィルターとともに重量を測定した。この重量から濾過に使用する前のミリポアフィルターの重量を差し引くことにより、剥離
10 された DLC 膜の重量を求めた。また、N a O H 溶液は不純物として残さがあるので、N a O H 溶液のブランク値も求めて、DLC 膜の重量を補正した。

DLC 膜の密度は、下記の式(1)から計算で求めた。

15 密度 = 重量 / (表面積 × 厚み) …式(1)

表 6 に示すように、DLC 膜の密度は、高周波印加電力の大きさ、あるいは P E T ボトルの部位による明らかな差が認められなかったが、DLC 膜の密度の範囲は $1.2 \sim 2.3 \text{g/cm}^3$ であった。

実施例 4

20 以下、表 7 を参照して、500ml の P E T ボトルの内壁面に上記装置を用いて形成された DLC 膜の水素含量について説明する。

【表 7】

実験番号	高周波 印加電力	容器の 部位	単位：水素原子% 密度 (g/cm^3)		
			1.2のとき	1.8のとき	2.3のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

実験番号 11 及び 12 では、肩部、胴部、及び底部のそれぞれの所定領域に、ガラス基板(長さ：23mm、幅：19mm、厚み：0.5mm)を取り付けた。PETには水素が含有されており、水素含量の測定に誤差を生ずるため、ガラス基板を使用したものである。ガラス基板は、
5 外電極に取り付けられた金属プラグを介して取り付けられる。

図 2 において、符号「P」が肩部に設けられた上部領域を、符号「Q」が胴部に設けられた中部領域を、符号「R」が底部に設けられた下部領域を、それぞれ表す。上部領域 P の下端は PET ボトルの底から上方に 125mm、上部領域 P の上端は PET ボトルの底から
10 上方に 144mm の位置にある。中部領域 Q の下端は PET ボトルの底から上方に 65mm、中部領域 Q の上端は PET ボトルの底から上方に 84mm の位置にある。下部領域 R の下端は PET ボトルの底から上方に 11mm、下部領域 R の上端は PET ボトルの底から上方に 30mm の位置にある。

15 プラズマ条件としては、実験番号 11 及び 12 とも、アセチレンを原料ガスとして用いるとともに、いずれも底放電、すなわち、肩部電極 2、胴部電極 3 及び底部電極 4 を電氣的に互いに絶縁した状態において底部電極 4 のみに高周波電力を印加している。真空度は 0.05torr(6.66Pa)、ガス流量は 31ml/min である。また、実験番号
20 11 では高周波印加電力を 800W、実験番号 12 では高周波印加電力を 1200W としている。

表 7 では、各 PET ボトルにおける上部領域 P、中部領域 Q、及び下部領域 R に設けられたガラス基板上に形成された DLC 膜の水素含量を示しており、表 7 における「容器の部位」に記載された「上部」、
25 「中部」、及び「下部」の表示が、それぞれ上部領域 P、中部領域 Q、及び下部領域 R を表している。

表 6 にも示したように、DLC 膜の密度は $1.22 \sim 2.30 \text{ g/cm}^3$ の間でばらつくため、DLC 膜の密度が、それぞれ、1.2、1.8、及び 2.3 g/cm^3 の各部位について水素含量を測定している。

水素含量の測定には、島津 I B A - 9900 E R E A (elastic recoil detection analysis ; 弾性反跳粒子検出法) を使用して、DLC 膜中の水素濃度 % (水素原子数の比率) を測定した。

5 表 7 に示すように、水素含量は高周波印加電力が大きい場合 (実験番号 12) に増加する。また、密度の増加にともなって水素含量が若干減少する傾向がみられる。

10 上記実施形態では、高周波電力を印加することによりプラズマを発生させて DLC 膜を形成しているが、DLC 膜の形成方法は上記実施形態の方法に限定されない。例えば、マイクロ波放電によりプラズマを発生させて DLC 膜を形成してもよい。

本発明の DLC 膜は P E T あるいは P P 以外の材質のプラスチック容器に適用することもできる。また、容器以外の用途に用いることもできる。

15 本明細書において、「DLC 膜コーティングプラスチック容器」は、DLC 膜が形成されたプラスチック容器を意味する。

請 求 の 範 囲

1. プラスチック容器の外側に配置された外電極と、該プラスチック容器の内側に配置された内電極と、該プラスチック容器内を減圧する真空手段と、該真空手段によって減圧された該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、該ガス供給下で、該外電極及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置と、を備え、該外電極は、該プラスチック容器の底部に沿って配置される第 1 の外電極と、該プラスチック容器の胴部に沿って配置される第 2 の外電極と、を備えるとともに、該第 1 の外電極の上端は該プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に位置付けられることを特徴とする DLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜コーティングプラスチック容器の製造装置。
2. 該電源装置は、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加することを特徴とする請求項 1 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置。
3. 該外電極は、該プラスチック容器の肩部に沿って配置される第 3 の外電極を備えることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置。
4. プラスチック容器の外側に配置された外電極と、該プラスチック容器の内側に配置された内電極と、該プラスチック容器内を減圧する真空手段と、該真空手段によって減圧された該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、該ガス供給下で、該外電極及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置と、を備え、該外電極は、該プラスチック容器の底部に沿って配置される第 1 の外電極と、該プラスチック容器の胴部に沿って配置される第 2 の外電極と、該プラスチック容器の肩部に沿って配置される第 3 の外電極と、を備えることを特徴とする DLC 膜

コーティングプラスチック容器の製造装置。

5. プラスチック容器の外側に配置された外電極と、該プラスチック容器の内側に配置された内電極と、該プラスチック容器内を減圧する真空手段と、該真空手段によって減圧された該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給するガス供給手段と、該ガス供給下で、該外電極及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させることにより該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成する電源装置と、を備え、該外電極は、該プラスチック容器の底部に沿って配置される第 1 の外電極と、該第 1 の外電極の上部に該プラスチック容器の外側に沿って配置される第 2 の外電極と、該第 2 の外電極の上部に該プラスチック容器の外側に沿って配置される 2 以上の外電極からなる該外電極と、を備えることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置。
6. 該電源装置は、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加することを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造装置。
7. 該プラスチック容器の底部に沿って該プラスチック容器の上下端の中央位置よりも下方に第 1 の外電極の上端が位置するように該第 1 の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の胴部に沿って第 2 の外電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極と該第 2 の外電極、及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成させることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
8. 該製造方法は、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加することを特徴とする請求項 7 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。

9. 該プラスチック容器の底部に沿って第 1 の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の胴部に沿って第 2 の外電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の肩部に沿って第 3 の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、
- 5 該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 3 の外電極、及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成させることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- 10 10. 該プラスチック容器の底部に沿って第 1 の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第 1 の外電極の上部に第 2 の外電極を配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第 2 の外電極の上部に 2 以上の外電極を配置し、該
- 15 プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 2 の外電極の上部に配置した該 2 以上の外電極、及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成
- 20 させることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
11. 該製造方法は、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加することを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- 25 12. プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、該 DLC 膜の膜厚が 50~400Åであることを特徴とする該 DLC 膜。
13. プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、該 DLC 膜の水素含量が 16~52 水素原子%であることを特徴とする請求項 12 記載の DLC 膜。

14. プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、該 DLC 膜の水素含量が 16～52 水素原子%であることを特徴とする該 DLC 膜。

5 15. 該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 12、13、又は 14 記載の DLC 膜。

16. 内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、該 DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であることを特徴とする該 DLC 膜コーティングプラスチック容器。

10 17. 該 DLC 膜の水素含量が 16～52 水素原子%であることを特徴とする請求項 16 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器。

18. 内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、該 DLC 膜の水素含量が 16～52 水素原子%であることを特徴とする該 DLC 膜コーティングプラスチック容器。

15 19. 該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim 2.3 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項 16、17、又は 18 記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器。



FIG.1

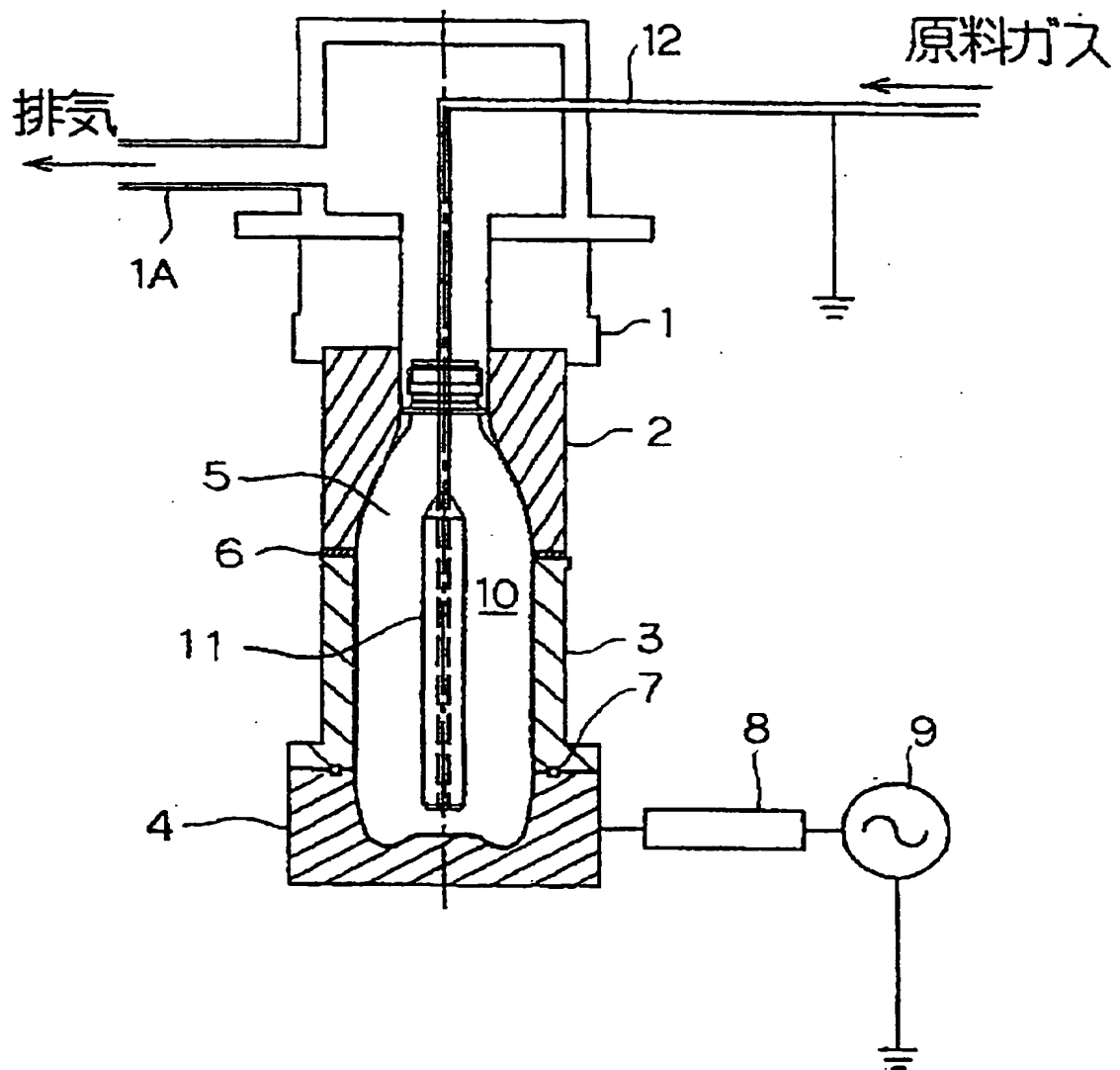
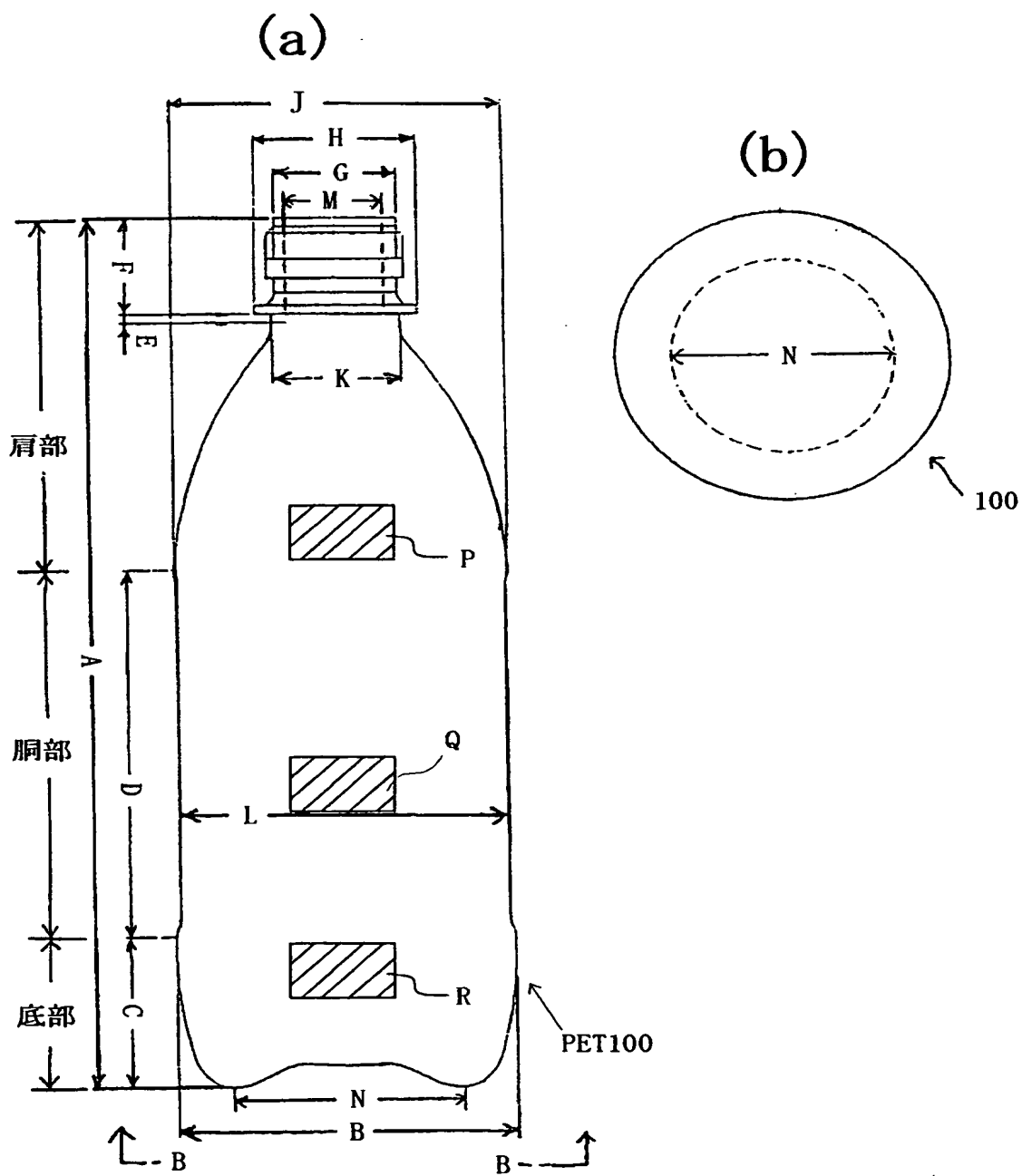




FIG.2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02648

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.7 C23C16/26, C08J7/06,
B65D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.7 C23C16/00-16/56,
C08J7/06, B65D1/00,
C23C14/00-14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L (C23C-016/26*DIAMOND?*PLASTIC?)
JOIS ((DLC+DIAMONDLIKE CARBON+DIAMONDLIKE&)*(PLASTIC CONTAINER*PLASTIC&))

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EA	JP, 11-256331, A (Ulvac Japan Ltd.) 21 September, 1999 (21.09.99) Par. No.16, Fig.1 (Family: none)	1-19
EA	JP, 11-246974, A (Nissin Electric Co., Ltd.) 14 September, 1999 (14.09.99) Claims 1, 9; Par. Nos. 6, 7, 43, 71 (Family: none)	1-19
Y	JP, 6-280012, A (Canon Inc.) 04 October, 1994 (04.10.94) Par. No.7 (Family: none)	12-19
Y	JP, 63-4068, A (NEC Corporation) 09 January, 1988 (09.01.88) Claims (Family: none)	12-19
Y	Osamu FUKUNAGA "Ceramics" 27 (3) (1992) pp.219-225 (especially, page 224, table 3)	12-19

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 18 July, 2000 (18.07.00)	Date of mailing of the international search report 01 August, 2000 (01.08.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/02648

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO, 98/37259, A (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA), 27 August, 1998 (27.08.98), page 3, lines, 11-13, Claims 1,5; Figs. 8, 9 & JP, 10-226884, A (Kirin Brewery Company, Limited.) 25 August, 1998 (25.08.98) Claims 1, 5; Par. No.11; Figs. 8, 9 & AU, 5881598, A	12-19
A	Tsutomu NAKAGAWA "Meiji Daigaku Kagaku Gijutsu Kenkyusho Nenpo" 38 (1996) (1997) pp.133-134	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. ⁷ C23C16/26, C08J7/06,
 B65D1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. ⁷ C23C16/00-16/56,
 C08J7/06, B65D1/00,
 C23C14/00-14/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPI/L (C23C-016/26*DIAMOND?*PLASTIC?)
 JOIS ((DLC+ダイヤモンド+ライカーボン+DIAMONDLIKE&)*(プラスチック容器*PLASTIC&))

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP11-256331, A (日本真空技術株式会社) 21. 9月. 1999 (21. 09. 99) 段落番号16, 図1 (ファミリーなし)	1-19
EA	JP11-246974, A (日新電機株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 請求項1, 9, 段落番号6, 7, 43, 71 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 18. 07. 00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 瀬良 聡機



4G 9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-280012, A (ギャノン株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94) 段落番号7 (ファミリーなし)	12-19
Y	JP 63-4068, A (日本電気株式会社) 09. 1月. 1988 (09. 01. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-19
Y	福永 脩「セラミックス」27 (3) (1992) p.215-225 (特 にp. 224表3)	12-19
Y	WO, 98/37259, A (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA) 27. 8月. 1998 (27. 08. 98) p.3, l.11-13, 請求の範囲1, 5, 図8, 9 & JP 10-226884, A (麒麟麦酒株式会社) 25. 8月. 1998 (25. 08. 98) 請求項1, 5段落番号11, 図8, 9 & AU 5881598, A	12-19
A	仲川 勤「明治大学科学技術研究所年報」38 (1996) (1997) p.133-134	1-19

PARENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
Tokita, Imashita & Associates
Daini Kougyou Building, 8th Floor
2-12, Toranomom 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 04 January 2001 (04.01.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:	
<input type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor <input checked="" type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address 1) TOKITA, Susumu 2) IMASHITA, Katsuhiro Hanei Kotohira-cho Building 4th Floor 11-2, Toranomom 1-chome Minato-ku, Tokyo 105-0001 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 03-3581-9538
	Facsimile No. 03-3581-2687
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:	
<input type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input checked="" type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address 1) TOKITA, Susumu 2) IMASHITA, Katsuhiro Tokita, Imashita & Associates Daini Kougyou Building, 8th Floor 2-12, Toranomom 1-chome Minato-ku Tokyo 105-0001 Japan	State of Nationality
	State of Residence
	Telephone No. 03-3581-9538
	Facsimile No. 03-3581-2687
3. Further observations, if necessary:	
4. A copy of this notification has been sent to:	
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
Tokita, Imashita & Associates
Daini Kougyou Building, 8th Floor
2-12, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address KAGE, Tsuyoshi Mitsubishi Shoji Plastics Corporation Gotanda Fuji Building 27-2, Nishigotanda 1-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-8535 Japan (applicant and inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address KAGE, Tsuyoshi Mitsubishi Shoji Plastics Corporation Gotanda Fuji Building 27-2, Nishigotanda 1-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-8535 Japan (applicant for US and inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Susumu Kubo
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

P. INT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2000 (12.12.00)	
International application No. PCT/JP00/02648	Applicant's or agent's file reference DLC
International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (day/month/year) 19 May 1999 (19.05.99)
Applicant MORI, Shigeki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 13 October 2000 (13.10.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Christelle Croci Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
Tokita, Imashita & Associates
Daini Kougyou Building, 8th Floor
2-12, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:			
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input checked="" type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address YAMASHITA, Yuuji Hokkai Can Co.,Ltd 5-15, Ueno 4-chome Iwatsuki, Saitama 339-0073 Japan (applicant and inventor for all designated States)		State of Nationality JP	State of Residence JP
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
<input checked="" type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
<input type="checkbox"/> the residence			
Name and Address YAMASHITA, Yuuji Hokkai Can Co.,Ltd 5-15, Ueno 4-chome Iwatsuki, Saitama 339-0073 Japan (applicant for US and inventor for all designated States)		State of Nationality JP	State of Residence JP
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned		
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned		
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 27 JUL 2001

出願人又は代理人 の書類記号 DL C	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 00/02648	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年) 19.05.99
国際特許分類 (IPC) Int.Cl. ⁷ C23C 14/34		
出願人(氏名又は名称) 三菱商事プラスチック株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)
この附属書類は、全部で 5 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 13.10.00	国際予備審査報告を作成した日 10.07.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 瀬良 聡機	4 G 9 0 4 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3416		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-5, 8-18, 20-21 ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 6, 7, 19 ページ、 17.04.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 1-11 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 15, 19 項、 17.04.01 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1/2-2/2 ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☒ 請求の範囲 第 12-14, 16-18 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-11, 15, 19	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-11	有
	請求の範囲	15, 19	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-11, 15, 19	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲15は、国際調査報告で引用された文献1(JP 6-280012 A(キャノン株式会社)4.10月.1994(04.10.94)段落番号7)に記載されているDLC膜の水素含有量に関する技術と、文献2(伊藤 利通「セラミックス」27(3)(1992)p.219-225(特にp.224表3))に記載されているDLC膜の密度に関する技術を文献3(WO 98/37259 A(KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA)27.8月.1998(27.08.98)p.3,l.11-13,請求の範囲1,5,図8,9)に記載されたプラスチック成形体に形成したDLC膜に関する技術に適用したもので、数値範囲は重複していないが近接しており、数値限定に臨界的意義はなく、進歩性はない。

請求の範囲19は、国際調査報告で引用された文献1に記載されているDLC膜の水素含有量に関する技術と、文献2に記載されているDLC膜の密度に関する技術を文献3に記載されたDLC膜コーティングプラスチック容器に関する技術に適用したもので、数値範囲は重複していないが近接しており、数値限定に臨界的意義はなく、進歩性はない。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 3 の外電極、及び該内電極 (11) との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器 (5) の内壁面に DLC 膜を形成させて製造する。該製造方法は、好ましくは、該第 2 の外電極よりも
5 高い電力を該第 1 の外電極に印加する。

本発明の DLC 膜コーティングプラスチック容器は、該プラスチック容器 (5) の底部に沿って第 1 の外電極をプラスチック容器 (5) の外側に配置し、該第 1 の外電極の上部に第 2 の外電極を該プラスチック容器 (5) の外側に沿って配置し、該プラスチック容器 (5) の外側
10 に沿って該第 2 の外電極の上部に 2 以上の外電極を配置し、該プラスチック容器 (5) の内側に内電極 (11) を配置し、該プラスチック容器 (5) 内を排気した後、該プラスチック容器 (5) の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第 1 の外電極、該第 2 の外電極と該第 2 の外電極の上部に配置した該 2 以上の外電極、及び該内電極 (11) との間に電
15 圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器 (5) の内壁面に DLC 膜を形成させて製造する。該製造方法は、好ましくは、該第 2 の外電極よりも高い電力を該第 1 の外電極に印加する。

本発明の目的は、プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であり、かつ DLC 膜の水素含
20 量が $39 \sim 52$ 水素原子 % であり、かつ DLC 膜の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする DLC 膜を提供することによって達成される。この発明では、DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC 膜の着色に起因するプラスチック成形体の透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する DLC
25 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できる。さらに DLC 膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

本発明の目的は、内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であり、かつ DLC 膜の水素含

THIS PAGE BLANK (USPTO)

量が 39～52 水素原子%であり、かつ DLC 膜の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器を提供することによって達成される。この発明では、該 DLC 膜の膜厚が 50～400 Å であるので、酸素透過度を効果的に低下させつつ、DLC 膜の着色に起因する容器の透明性の低下を防止できる。また、圧縮応力に起因する DLC 膜のクラックの発生が防止されるため、酸素バリア性の低下を防止できるとともに、DLC 膜の形成に必要な蒸着時間が短縮されるため、生産性が向上する。

なお、本発明の理解を容易にするために添付図面の参照符号を括弧書きにて付記するが、それにより本発明が図示の形態に限定されるものではない。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明による製造装置の一実施形態を示す図である。

図 2 は、PET ボトルの形状を示す図であり、(a) は正面図、(b) は (a) における B－B 線方向から見た底面図である。

20

25

THIS PAGE BLANK (USPTO)

いて、22℃、60% R H の条件にて測定した。DLC 膜の膜厚は、Tenchol 社 alpha-step500 の触針式段差計で測定した。また、P E T ボトルの表面積は、P E T ボトルの図面から C A D により計算した。

- 5 DLC 膜の重量の測定においては、P E T ボトル 100 を肩部、胴部及び底部に 3 分割した。次に、これらの各部位をビーカに入れた 4% N a O H 水溶液に浸けて常温で 10-12 時間程度反応させ、DLC 膜を剥離させた。この溶液をポリテトラフルオロエチレン製のミリポアフィルター(孔径 $0.5 \mu m$)で濾過した後、105℃で乾燥させ、ミリポアフィルターとともに重量を測定した。この重量から濾過に使用する前のミリポアフィルターの重量を差し引くことにより、剥離された DLC 膜の重量を求めた。また、N a O H 溶液は不純物として残さがあるので、N a O H 溶液のブランク値も求めて、DLC 膜の重量を補正した。

DLC 膜の密度は、下記の式(1)から計算で求めた。

- 15 密度 = 重量 / (表面積 × 厚み) …式(1)

表 6 に示すように、DLC 膜の密度は、高周波印加電力の大きさ、あるいは P E T ボトルの部位による明らかな差が認められなかったが、DLC 膜の密度の範囲は $1.2 \sim 1.6 g/cm^3$ であった。

実施例 4

- 20 以下、表 7 を参照して、500ml の P E T ボトルの内壁面に上記装置を用いて形成された DLC 膜の水素含量について説明する。

【表 7】

実験番号	高周波 印加電力	容器の 部位	単位：水素原子%		
			密度 (g/cm^3)		
			1.2のとき	1.8のとき	2.3のとき
11	底放電 800W	上部	28.6	26.3	25.1
		中部	18.6	17.2	16.1
		下部	27.4	25.5	24.1
12	底放電 1200W	上部	51.9	49.3	—
		中部	50.2	47.1	—
		下部	39.1	37.2	35.8

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9. 該プラスチック容器の底部に沿って第1の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の胴部に沿って第2の外電極を該プラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の肩部に沿って第3の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、
- 5 該プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第1の外電極、該第2の外電極と該第3の外電極、及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成させることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- 10 10. 該プラスチック容器の底部に沿って第1の外電極をプラスチック容器の外側に配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第1の外電極の上部に第2の外電極を配置し、該プラスチック容器の外側に沿って該第2の外電極の上部に2以上の外電極を配置し、該
- 15 プラスチック容器の内側に内電極を配置し、該プラスチック容器内を排気した後、該プラスチック容器の内側に炭素源の原料ガスを供給し、該第1の外電極、該第2の外電極と該第2の外電極の上部に配置した該2以上の外電極、及び該内電極との間に電圧を印加してプラズマを発生させ、該プラスチック容器の内壁面に DLC 膜を形成
- 20 させることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
11. 該製造方法は、該第2の外電極よりも高い電力を該第1の外電極に印加することを特徴とする請求項9又は10記載の DLC 膜コーティングプラスチック容器の製造方法。
- 25 12. (削除)
13. (削除)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

14. (削除)

15. (補正後) プラスチック成形体の表面に形成される DLC 膜であって、該 DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であり、かつ該 DLC 膜の水素含量が $39 \sim 52$ 水素原子%であり、かつ該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim$

5 1.6 g/cm^3 であることを特徴とする DLC 膜。

16. (削除)

17. (削除)

18. (削除)

10 19. (補正後) 内壁面に DLC 膜が形成されたプラスチック容器であって、該 DLC 膜の膜厚が $50 \sim 400 \text{ \AA}$ であり、かつ該 DLC 膜の水素含量が $39 \sim 52$ 水素原子%であり、かつ該 DLC 膜の密度が $1.2 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする DLC 膜コーティングプラスチック容器。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT
NOTIFICATION OF TRANSMITTAL
OF COPIES OF TRANSLATION
OF THE INTERNATIONAL PRELIMINARY
EXAMINATION REPORT

(PCT Rule 72.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
 Tokita, Imashita & Associates
 Daini Kougyou Building, 8th Floor
 2-12, Toranomom 1-chome
 Minato-ku
 Tokyo 105-0001
 JAPON

Date of mailing (day/month/year) 12 December 2001 (12.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)
Applicant MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORPORATION et al	

1. Transmittal of the translation to the applicant.

The International Bureau transmits herewith a copy of the English translation made by the International Bureau of the international preliminary examination report established by the International Preliminary Examining Authority.

2. Transmittal of the copy of the translation to the elected Offices.

The International Bureau notifies the applicant that copies of that translation have been transmitted to the following elected Offices requiring such translation:

EP,AT,AU,CA,CH,CN,CZ,FI,KP,NO,NZ,RO,RU,SK,US

The following elected Offices, having waived the requirement for such a transmittal at this time, will receive copies of that translation from the International Bureau only upon their request:

AP,EA,AE,AG,AL,AM,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,CR,CU,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU, ID,IL,IN,IS,KE,KG,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,PL,PT,SD,SE,SG, SI,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW,OA

3. Reminder regarding translation into (one of) the official language(s) of the elected Office(s).

The applicant is reminded that, where a translation of the international application must be furnished to an elected Office, that translation must contain a translation of any annexes to the international preliminary examination report.

It is the applicant's responsibility to prepare and furnish such translation directly to each elected Office concerned (Rule 74.1). See Volume II of the PCT Applicant's Guide for further details.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Eliott PERETTI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---

THIS PAGE BLANK (USPTO)

127
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference DLC	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (<i>day/month/year</i>) 21 April 2000 (21.04.00)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 19 May 1999 (19.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 14/34		
Applicant MITSUBISHI SHOJI PLASTICS CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
 2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.
- ☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 5 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 13 October 2000 (13.10.00)	Date of completion of this report 10 July 2001 (10.07.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/02648

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
pages _____ 1-5,8-18,20-21 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____ 6,7,19 _____, filed with the letter of _____ 17 April 2001 (17.04.2001)
- ☒ the claims:
pages _____ 1-11 _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____ 15,19 _____, filed with the letter of _____ 17 April 2001 (17.04.2001)
- ☒ the drawings:
pages _____ 1/2-2/2 _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. _____ 12-14,16-18 _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/02648

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-11, 15, 19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-11	YES
	Claims	15, 19	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-11, 15, 19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Claim 15 does not involve an inventive step, since it is the application of art relating to the hydrogen content of DLC film disclosed in Document 1 (JP, 6-280012, A (Canon Inc.), 4 October 1994 (04.10.94); paragraph [0007]), cited in the international search report, and art relating to the density of DLC film disclosed in Document 2 (T. Ito, Ceramics, 27 (3) (1992), pp. 219-225 (especially p. 224, Table 3)) in art relating to DLC film formed into moulded plastic material as disclosed in Document 3 (WO, 98/37259, A (Kirin Beer KK), 27 August 1998 (27.08.98); page 3, lines 11-13; Claims 1 and 5; and Figs 8 and 9). The ranges for figures do not overlap but are close and the numerical limits are not critical.

Claim 19 does not involve an inventive step, since it is the application of art relating to the hydrogen content of DLC film disclosed in Document 1, cited in the international search report, and art relating to the density of DLC film disclosed in Document 2 in art relating to DLC film coated plastic container as disclosed in Document 3. The ranges for figures do not overlap but are close, and the numerical limits are not critical.

THIS PAGE BLANK FOR TO,

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
〔PCT18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 DLC	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/02648	国際出願日 (日.月.年) 21.04.00	優先日 (日.月.年) 19.05.1999
出願人(氏名又は名称) 三菱商事プラスチック株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、
第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 23 C 16 / 26, C 08 J 7 / 06,
B 65 D 1 / 00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C 23 C 16 / 00 - 16 / 56,
C 08 J 7 / 06, B 65 D 1 / 00,
C 23 C 14 / 00 - 14 / 58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2000年
日本国登録実用新案公報 1994-2000年
日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (C23C-016/26*DIAMOND?*PLASTIC?)

JOIS ((DLC+ダイヤモンド+ライカー+ボン+DIAMONDLIKE&)*(プラスチック容器*PLASTIC&))

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EA	JP11-256331, A (日本真空技術株式会社) 21. 9月. 1999 (21. 09. 99) 段落番号16, 図1 (ファミリーなし)	1-19
EA	JP11-246974, A (日新電機株式会社) 14. 9月. 1999 (14. 09. 99) 請求項1, 9, 段落番号6, 7, 43, 71 (ファミリーなし)	1-19

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 07. 00

国際調査報告の発送日

01.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機



4G

9046

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP6-280012, A (ギャノン株式会社) 4. 10月. 1994 (04. 10. 94) 段落番号7 (ファミリーなし)	12-19
Y	JP63-4068, A (日本電気株式会社) 09. 1月. 1988 (09. 01. 88) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-19
Y	伊藤利通 福永一脩 「セラミックス」27 (3) (1992) p. 215 ²¹⁹ -225 (特 にp. 224表3)	12-19
Y	WO, 98/37259, A (KIRIN BEER KABUSHIKI KAISHA) 27. 8月. 1998 (27. 08. 98) p. 3, 1. 11-13, 請求の範囲1, 5, 図8, 9 & JP10-226884, A (麒麟麦酒株式会社) 25. 8月. 1998 (25. 08. 98) 請求項1, 5段落番号11, 図8, 9 & AU5881598, A	12-19
A	仲川 勤「明治大学科学技術研究所年報」38 (1996) (1997) p. 133-134	1-19

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
Tokita, Imashita & Associates
Daini Kougyou Building, 8th Floor
2-12, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

RECEIVED

MAY 07 2001

TOKITA-IMASHITA
PAT. OFFICE

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:



the applicant



the inventor



the agent



the common representative

Name and Address

YAMASHITA, Yuuji
Hokkai Can Co., Ltd
5-15, Ueno 4-chome
Iwatsuki, Saitama 339-0073
Japan
(applicant and inventor for all designated States)

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:



the person



the name



the address



the nationality



the residence

Name and Address

YAMASHITA, Yuuji
Hokkai Can Co., Ltd
5-15, Ueno 4-chome
Iwatsuki, Saitama 339-0073
Japan
(applicant for US and inventor for all designated States)

State of Nationality

JP

State of Residence

JP

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:



the receiving Office



the International Searching Authority



the International Preliminary Examining Authority



the designated Offices concerned



the elected Offices concerned



other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu Kubo

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

TOKITA, Susumu
Tokita, Imashita & Associates
Daini Kougyou Building, 8th Floor
2-12, Toranomon 1-chome
Minato-ku
Tokyo 105-0001
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 25 April 2001 (25.04.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference DLC	
International application No. PCT/JP00/02648	International filing date (day/month/year) 21 April 2000 (21.04.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address KAGE, Tsuyoshi Mitsubishi Shoji Plastics Corporation Gotanda Fuji Building 27-2, Nishigotanda 1-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-8535 Japan (applicant and inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address KAGE, Tsuyoshi Mitsubishi Shoji Plastics Corporation Gotanda Fuji Building 27-2, Nishigotanda 1-chome Shinagawa-ku, Tokyo 141-8535 Japan (applicant for US and inventor for all designated States)	State of Nationality JP	State of Residence JP
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu Kubo Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

13/019852

THIS PAGE BLANK (USPTO)

AMENDMENT(PCT ARTICLE 34(2)(B))

IN THE SPECIFICATION

1. Replace (1)-A part (from Page 10, Line 14 to Page 12, Line 15) with (1)-B part.

(1)-A part (from Page 10, Line 4 to Page 12, Line 15)

" The object of the invention is also attained by providing a DLC film to be formed on the surface of a plastic molding and having a thickness of from 50 to 400 Å. In this aspect of the invention, the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å. In this, therefore, the oxygen transmission rate through the DLC film is effectively reduced, and the transparency of the DLC film-coated plastic molding is well prevented from being reduced owing to the discoloration of the DLC film. In addition, since the DLC film is prevented from being cracked owing to compression stress applied thereto, the oxygen barrier properties of the DLC film-coated plastic molding are well prevented from being degraded. Further, since the time for vapor deposition to form the DLC film is shortened, the productivity of the DLC film-coated plastic molding is improved. Preferably, the DLC film having a thickness of from 50 to 400 Å has a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic %, including the preferred embodiment.

The object of the invention is also attained by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

providing a DLC film to be formed on the surface of a plastic molding and having a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic %.

More preferably, the DLC film thus defined by its thickness and/or its hydrogen content in the manner as above has a density of from 1.2 to 2.3 g/cm³.

The object of the invention is also attained by providing a plastic container with its inner surface coated with a DLC film formed thereon, in which the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å. In this aspect of the invention, the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å. In this, therefore, the oxygen transmission rate through the DLC film-coated plastic container is effectively reduced, and the transparency of the container is well prevented from being reduced owing to the discoloration of the DLC film. In addition, since the DLC film is prevented from being cracked owing to compression stress applied thereto, the oxygen barrier properties of the DLC film-coated plastic container are well prevented from being degraded. Further, since the time for vapor deposition to form the DLC film is shortened, the productivity of the DLC film-coated plastic container is improved. Of the DLC film-coated plastic container, preferably, the DLC film has a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic %.

The object of the invention is also attained by

THIS PAGE BLANK (USPTO)

providing a DLC film-coated plastic container with its inner surface coated with a DLC film formed thereon, in which the DLC film has a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic %.

Of the DLC film-coated plastic container with its inner surface coated with a DLC film formed thereon and specifically defined by the thickness and/or the hydrogen content thereof, more preferably, the DLC film formed on the inner surface has a density of from 1.2 to 2.3 g/cm³."

(1)-B

" The object of the invention is also attained by providing a DLC film to be formed on the surface of a plastic molding, and having a thickness of from 50 to 400 Å, a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic % and a density of from 1.2 to 1.6 g/cm³. In this aspect of the invention, the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å. In this, therefore, the oxygen transmission rate through the DLC film is effectively reduced, and the transparency of the DLC film-coated plastic molding is well prevented from being reduced owing to the discoloration of the DLC film. In addition, since the DLC film is prevented from being cracked owing to compression stress applied thereto, the oxygen barrier properties of the DLC film-coated plastic molding are well prevented from being degraded. Further, since the time

THIS PAGE BLANK (USPTO)

for vapor deposition to form the DLC film is shortened, the productivity of the DLC film-coated plastic molding is improved.

The object of the invention is also attained by providing a plastic container with its inner surface coated with a DLC film formed thereon, in which the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å, a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic % and a density of from 1.2 to 1.6 g/cm³. In this aspect of the invention, the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å. In this, therefore, the oxygen transmission rate through the DLC film-coated plastic container is effectively reduced, and the transparency of the container is well prevented from being reduced owing to the discoloration of the DLC film. In addition, since the DLC film is prevented from being cracked owing to compression stress applied thereto, the oxygen barrier properties of the DLC film-coated plastic container are well prevented from being degraded. Further, since the time for vapor deposition to form the DLC film is shortened, the productivity of the DLC film-coated plastic container is improved."

2. Replace (2)-A part (Page 37, Line 8) with (2)-B.

(2)-A "between 1.2 and 2.3 g/cm³."

(2)-B "between 1.2 and 1.6 g/cm³."

THIS PAGE BLANK (USPTO)

IN THE CLAIMS

Page 46

3. Kindly cancel Claim 12, 13, 14, 16, 17 and 18.

4. Kindly amend Claim 15 and 19.

Claim 15 The DLC film as claimed in claim 12, 13 or 14, which has a density of from 1.2 to 2.3 g/cm³.

Claim 15(amended) The DLC film to be formed on the surface of a plastic molding, and having a thickness of from 50 to 400 Å, a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic % and a density of from 1.2 to 1.6 g/cm³.

Claim 19. The DLC film-coated plastic container as claimed in claim 16, 17 or 18, wherein the DLC film has a density of from 1.2 to 2.3 g/cm³.

Claim 19(amended) The DLC film-coated plastic container having a DLC film on its inner surface, wherein the DLC film has a thickness of from 50 to 400 Å, a hydrogen content of from 16 to 52 hydrogen atomic % and a density of from 1.2 to 1.6 g/cm³.

THIS PAGE BLANK (USPTO)